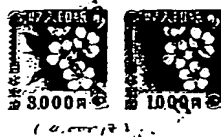


優先権主張
1975年11月6日
629,448
アメリカ合衆国



⑨ 日本国特許庁
公開特許公報



特 許

願 (特許法第38条但し書
の規定による特許出願)

昭和51年11月5日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

トリクロロ- α -トリアジントリオンの乾燥方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住所 アメリカ合衆国ミズーリ州クリープコウアー、ローレ
ンズドライブ1番

氏名 ジョージ・ダグラス・ネルソン (外2名)

4. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ミズーリ州セントルイス、ノースリン
ドバーグブールバード800番

名称 モンサント・カンパニー

代表者 モンテ・コーデン・スロダール

国籍 アメリカ合衆国

5. 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)
電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山下 白

51 132511

①特開昭 52-59177

④公開日 昭52.(1977) 5.16

②特願昭 51-102411

②出願日 昭51.(1976) 11.5

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

7421 44

⑤日本分類

16 E47J

⑤ Int. Cl²

C07D21/28

識別
記号

明 細 書

1. 発明の名称 トリクロロ- α -トリアジント

リオンの乾燥方法

2. 特許請求の範囲

1) 湿つたトリクロロ- α -トリアジントリオン
粒子を空気流またはガス流フラッシュドライ
ヤーに導入し、そして粒子温度を約80℃
と約120℃の間に制御することからなる湿
つたトリクロロ- α -トリアジントリオン粒
子の乾燥方法。

2) 粒子温度を約95℃~約105℃の間に制
御する前記第1項記載の方法。

3) トリクロロ- α -トリアジントリオンの湿
つたケーキを直接空気流またはガス流フラッ
シュドライヤーに導入しそしてその湿つたケ
ーキ粒子の温度を約80℃~約120℃の間
に制御することからなるトリクロロ- α -ト

リアジントリオンの湿つたケーキの乾燥方法。

4) 乾燥トリクロロ- α -トリアジントリオン
が約0.25重量%を超えない水分含量を有し
ている前記第1項記載の方法。

5) ドライヤー放出時の新元に乾燥された生成
物の密度が約2.02 g/ccまたはそれ以上であ
り、そして少なくとも24時間経時後の密度が
約2.08 g/ccに近接している前記第1項記載
の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、トリクロロ- α -トリアジントリ
オンの改良された乾燥方法に関する。更に詳し
くは、本発明は、最終生成物中の望ましからぬ
プロセス制御が、
水分を減少すると共に優れた生成されるような
トリクロロ- α -トリアジントリオンの空気流
またはガス流フラッシュ乾燥に関する。

トリクロロ- α -トリアジントリオン(場合

によりトリクロロイソシアヌル酸またはトリクロロシアヌル酸とも称される)は消毒または漂白の応用分野における有効塩素源として広く使用されている周知の物質である。それは例えば種々の清浄および漂白用処方物中で使用されており、そしてまた水泳プール中の元素状塩素の代替物としても知られている。

数種の異つた方法によりトリクロロ- σ -トリアジントリオンを製造することが知られている。典型的な一つの方法は、米国特許第2,969,360号明細書中に記載されている。この方法においては、シアヌル酸が、水性アルカリ(添加される塩素1原子当り苛性アルカリ約1モルのモルのモル比で)および塩素と共に、3.5付近のpHに保たれている水性反応帯域に供給される。粗製のトリクロロ- σ -トリアジントリオンは溶液から団体スラリーとして沈殿する。このスラ

リー生成物を連続的にまたは定期的に通過して母液から結晶性生成物を分離しそしてこの結晶性生成物を乾燥させる。

従来技術によるトリクロロ- σ -トリアジントリオンの製造法は多くの難点を伴っている。例えば、脱水の困難さ(これはドライヤーにべたべたの供給物を与える結果となる)の故に、トリクロロ- σ -トリアジントリオンの製造においてけかなりの製造時間低下および速度変化が経験されている。非常に湿っているかまたはべたべたの生成物物質が通常のドライヤー例えば振動加熱パン型乾燥器に達した場合には、湿つたトリクロロ- σ -トリアジントリオンの包装を回復するためには生産速度を低下させるかまたは装置を停止することが往々にして必要となる。包装用ドラム缶内での気体発生または塩素および NOCl_3 の発生の故に、湿つたトリクロロ

- σ -トリアジントリオンを包装するのは望ましくないことを当業者は認識している。後者の多件は、潜在的に危険でありそして他の理由からも望ましくない。

流体床乾燥をトリクロロ- σ -トリアジントリオンに対して採用することも知られているが、しかしこの方法の使用に際してはある種の不利点に遭遇する。例えばダストの生成が問題を生ずる。すなわち、流体床は過熱される場合には崩壊するし、湿つたケーキを床中で熱乾燥作用物質と混合することは危険な NOCl_3 を生成させ、そして流体床乾燥器内の物質量の大きいことけある操作条件下では面倒を生ぜしめうる。

トリクロロ- σ -トリアジントリオンの乾燥サイクルに付随する現象は、乾燥された粒子の最終密度に及ぼす最高乾燥温度の作用である。例えば、乾燥の間の粒子温度が約130℃以上

となつた場合には、もつと低い乾燥温度に露出された乾燥粒子の密度に比べて一層低い密度の粒子が得られることが観察されている。

乾燥段階の間の粒子温度を約130℃以上上昇させた場合には、通常粒子中への急激な熱の吸収が観察される。

約130℃以上の粒子乾燥温度に伴なり現象は、時には相変化として言及される。冷却後得られる粒子の低下した密度は、粒子の結晶構造における格子の膨張により特性づけられる。

物理的密度の低下はそれ自体は望ましくないものではないけれども、多くの用途に対してはこれらの結晶を正常の結晶よりも一層望ましくないものとするようなある種の「相変化」結晶特性が存在している。例えば、相変化結晶または粒子は、錠剤または他の固体形状に圧縮することが一層困難である。相変化をうけた粒子は

いくつかの漂白処方物中においては、より劣った安定性を示すことが見出されている。そのような粒子は往々にして異常な静電気性を示し、そしてこれは以後の順粒化段階において混合の問題を生じていく。製造を実施するにあたっては、トリクロロ- σ -トリアジントリオン^{適用可能な}の粒子密度は、正常相または高温相のどちらの相の粒子が存在しているかを決定するために使用される。

従つて、トリクロロ- σ -トリアジントリオンの乾燥にあつての二つの重要な目的は、乾燥段階の間、高温相変化を避けるようなそして保存ドラム缶中のガス発生傾向を軽減させるためにこの乾燥生成物中の過剰水分を除去するような水準に粒子温度を保持することである。

乾燥された生成物中で約0.25重量%以下の水分が通常トリクロロ- σ -トリアジントリオ

ンに対して許容しうるものである。
アジントリオンの取扱いおよび乾燥^{適用可能な}に対して従来技術の教示はトリクロロ- σ -トリアジントリオンに対する乾燥法の改善のためには必ずしも価値あるものではない。

従つて、本発明の主な目的は、トリクロロ- σ -トリアジントリオンの乾燥に対してより優れた方法を提供することである。本発明のその他の目的は、最終的には結晶格子構造を変化させる粒子自体中の過熱の故の相変化を生ぜしめる傾向を最小とするようなトリクロロ- σ -トリアジントリオンの乾燥法を提供することである。更にその他の目的は、生成物の湿潤ケーキ(フィルターケーキまたは遠心ケーキ)を、米国特許第3,289,312号明細書開示の方法におけるように前以つてそれを分割またはばらばらな粒子に粉碎しておくことなしに、直接ドライヤーに供給することを可能ならしめるトリクロロ

結晶格子構造の潜在的膨張と相合わされた相変化の間のその熱吸収に関して、トリクロロ- σ -トリアジントリオンは明らかに、これまた消毒、漂白および塩素供給に使用されているアルカリ金属ジクロロ- σ -トリアジントリオンとは異つた挙動をすることがわかる。高温源に露出させた場合、アルカリ金属ジクロロ- σ -トリアジントリオンは燃焼し始めそして最初の熱源が除去された後にもすべての物質が消費されるまで燃焼しつづけることが知られている。熱はこの状況の間自然に発散される。この現象は自己支持性または自己増大性分解と呼ばれている。酸とその塩との間のこの性質を異にする挙動の故にそれぞれの物質の乾燥用の装置は実質的に異つており、そして本質的に無関係である。従つて、アルカリ金属ジクロロ- σ -トリ

- σ -トリアジントリオンの乾燥法を提供することである。本発明の更にその他の目的は、プロセス制御特性が強化されそして工程の混乱を処理する能力を最大ならしめたトリクロロ- σ -トリアジントリオンの改善された乾燥法を提供することである。更にその他の目的は、潜在的に有害なそして危険な湿つたトリクロロ- σ -トリアジントリオン生成物の製造を最小にすることである。更にその他の目的は、従来技術のトリクロロ- σ -トリアジントリオン乾燥系で経験されるダストの問題を低下させることである。更にその他の目的は、流体床乾燥器中かまたはトリクロロ- σ -トリアジントリオンの湿つたケーキを熱乾燥物質と混合せしめる任意の乾燥系中で生じうる三塩化窒素の発生を除外することである。本発明のその他の目的は次の記載から更に明白となるであろう。

本発明の目的は、湿つたトリクロロ- ϵ -トリアジントリオンを空気流またはガス流フラッシュドライヤーに導入しそしてトリクロロ- ϵ -トリアジントリオン粒子の温度を高温相変化を避けるように制御することによつて達成される。これは通常、粒子温度を約80℃～約120℃の間そして好ましくは約95℃～約105℃の間に制御することによつて達成される。予期せざることに、空気流フラッシュ乾燥（時には圧搾空気移送型乾燥とも呼ばれる）はトリクロロ- ϵ -トリアジントリオン乾燥で以前に経験されていた多くの困難さを克服することが発見された。

本発明の実施にあつては、トリクロロ- ϵ -トリアジントリオンの湿つたケーキまたは遠心ケーキは例えばこれまでに記載した数種の通常の方法のいずれかによつて製造することがで

すべき結果が一般に達成される。より優れた結果は、約95℃～約105℃の間の粒子温度制御を使用して達成され、これは結果として約0.2～約0.25重量%の最終生成物中水分含量を生ずる。そのような水分水準はトリクロロ- ϵ -トリアジントリオンのほとんどの用途に対して許容しうるものであることが見出されている。この範囲内の水分水準含有のトリクロロ- ϵ -トリアジントリオン生成物に関しては過剰のドラム缶内気体発生は通常生じない。

本発明の方法における空気流フラッシュ乾燥の保持時間は所望の粒子温度に応じて変化し、そしてこの所望の粒子温度はドライヤー流れ中の熱空気または熱ガス温度に依存する。圧搾空気移送型ドライヤー例えば本発明による空気流フラッシュ乾燥に対して有用なドライヤーにおいて、熱の伝達と移送用ガスからの対流によ

きる。この湿潤固体生成物は通常は反応媒体またはスラリーから分離されたものであり、そしてこれは直ちに直接、本発明の乾燥法に使用することができる。予期せざることに、空気流フラッシュドライヤーに供給物を与えるための湿つた物質と共働させる再循環乾燥製品の使用は不要であることが発見された。すなわち、湿つたトリクロロ- ϵ -トリアジントリオンを、乾燥された物質の再循環を行なうことなしに直接ドライヤーに供給しそしてそれによつて従来技術のNO₂発生の危険をなくすることができる。

粒子温度の制御は本明細書に開示されている乾燥法にとつては重要である。ドライヤー中の粒子温度は高温相変化の発生を最小または除外するように制御されるべきである。空気流フラッシュドライヤー中の粒子温度が約80℃～約120℃の間に制御されている場合には、満足

る。水分は、熱空気または熱ガスに直接に緊密に接触状態でそれらを分散且つ移送することによつて、湿つた固体粒子からほとんど瞬時的に除去される。空気流フラッシュ乾燥の特徴的な懸機は極めて短かい保持時間であつて、これは3～10秒、時には1秒の幾分の一かの程度でありうる。

自由流動性物質および一次的表面水分のみに関しては、このドライヤーは往々にして熱ガスを移送媒体として使用する空気移送系の形をとる。

熱が供給されそして水分が空気またはガスにより輸送される短時間保持型ドライヤー（空気流フラッシュドライヤー）における蒸発を支配する4つの基本的因子が存在している。これらの因子は水分分散、温度差、粒子サイズおよび攪拌である。かかる因子はミード氏編「エンサ

「マイクロペディア・オブ・ケミカル・プロセス・エグザンプメント」(ラインホール・パブリッシング社1964年発行)第242~251頁に詳細に記載されそして典型的空気流フラッシュドライヤーが例示されている。

湿つたトリクロロ- α -トリアジントリオンをフラッシュ乾燥させる方法を実施するにあつては、空気が好ましい接触媒体である。しかしながら他の乾燥ガスもまた使用して同一の結果を達成させることができる。これに関して、ガスと固体との接触は、所望の時間の間生成物固体とガスの緊密な接触を可能ならしめるような当業者には既知の任意の乾燥装置を使用して行うことができる。

湿つたトリクロロ- α -トリアジントリオンの空気流フラッシュ乾燥のために本明細書に述べられている典型的粒子温度範囲が確立された。

ができる。供給物溶液は、シアヌル酸スラリーを水酸化ナトリウムと混合して3:1の水酸化ナトリウム対シアヌル酸のモル比で7.6%シアヌル酸を含有する溶液を生成させることによつて製造された。塩素化反応は、攪拌機、生成物溢流用サイドアーム、表面供給管およびフリットガラス分散器を付したジャケット付き1.4Lガラス反応器によりなされた。反応器中にはまず水を入れ、次いで供給溶液を約40ml/分で供給管を通して導入する。塩素は約5.5g/分で分散器から導入される。pHは塩素供給速度の調整によつて3.5~3.8の範囲に制御され、そして反応温度は反応器ジャケットを通しての水循環によつて22℃~27℃の間に制御された。

サイドアームから溢流する生成物スラリーを濾過して湿つた結晶性生成物を母液から分離し

その理由は、130℃付近の粒子温度で、冷却した場合結晶格子膨張に付随して相変化が生じうるからである。これは粒子密度の低下を生ずる。同様に、約80℃以下の粒子温度で、生成物中の望ましくない水分増大が通常起る。これは前記のように、塩素および NO_2 (気化)の保存ドラム缶中での発生を招来する。

本発明の乾燥法を更によく理解せしめるために次の実施例を掲げる。これらは本発明を説明することのみを意図したものであり、その範囲を限定するものではない。部および量は特に記されていない限りは重量基準である。

例 1

本例はトリクロロ- α -トリアジントリオンを製造する便利な方法を示している。ここでは実験室スケールで行われているけれども、このプロセス多件は連続製造操作に適応させること

た。フラッシュ乾燥させるべきこの結晶の予備乾燥は、吸引フラスコ上でフリットガラスフィルター上で濾過することによつて達成された。このようにして製造されたトリクロロ- α -トリアジントリオンの湿つたケーキは8%の水分を含有しており、そして風乾した場合これは空気ピクノメーターで測定して2.08 g/mlの空気ピクノメーター密度を有していた。

例 2

本例は、湿つたトリクロロ- α -トリアジントリオンを空気流フラッシュ乾燥によつて0.25以下の水分を含有する最終生成物形態に直接変換させる例を例示する。前掲「エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・プロセス・エグザンプメント」に記載の装置に類似の設計のフルスケールフラッシュドライヤーを、例1に記載の生成物製造例から応用された連続製造法と組

合せて使用した。このフラッシュドライヤーは、145℃の排気温度を保持して開始された。連続製造法からの湿ったトリクロロ-*s*-トリアジントリオンを含有する濾心ケーキを再循環乾燥物質として直接ドライヤーに供給した。空気流フラッシュドライヤーの始動後、粒子温度およびドライヤーの排気（排出空気）温度を徐々に最大生成物密度に到達するまで低下させた。生成物水分は0.25%以下であつた。密度測定は通常の空気ピクメーターを使用して得られた。ドライヤー温度の各変化毎に、水分および密度の測定用に空気流フラッシュドライヤーサイクロンの放出物から試料を採取した。これは生成物温度、生成物水分および安定性に関するデータを与えた。必要な制御範囲および空気伝達運搬系による水分損失を決定するためにこの生成物の温度を基準温度よりもわずかにだけ低下させ

せざること、そのような注意深い粒子温度制御は「湿った」物質の生成を排除することが発見された。特定の粒子乾燥温度が保持されている場合には、トリクロロ-*s*-トリアジントリオン生成物は供給物中の混乱には関係なく乾燥される。少くとも1例をあげると、フラッシュドライヤーへの湿潤ケーキ供給物が非常に湿っているとその結果一部分が空気移送されずにその代りにドライヤーの底に集まつてそして洗ひ流さなくてはならないような堵塞状態を与える。この混乱の発生にもかかわらず、その間にフラッシュドライヤーからは湿った生成物は生産されなかつた。ドライヤーへの製造工程からの直接の濾心ケーキの供給には何の困難もなかつた。この条件は前以つて乾燥された物質をドライヤー導入物に再循環させなかつた場合でさえも支配的であつた。この予期せざる利点は、乾燥装

た。その間に粉体の自然発生的混乱が起つたがこのことは系の供給物流速および水分含量におけるサージの取扱い能力を示すものである。試料はまた、各ドライヤー温度におけるミル放出物および仕上げ生成物からも採取して厳密化により得られる生成物カットおよびスクリーニング効率に及ぼすドライヤー条件および生成物安定性の影響を判定した。

空気流フラッシュドライヤー中での粒子温度は便利にバナー温度調整によつて制御された。粒子温度は、ドライヤーサイクロンの放出時に、排出口で測定された。粒子温度と最終トリクロロ-*s*-トリアジントリオン生成物の水分の間には直接的関係が見出された。本発明の好ましい態様においては、粒子温度の約100℃～105℃の制御範囲が最終生成物中に0.2～0.25%の間の望ましい水分を与えた。予期

備に直接濾心ケーキまたは濾過ケーキを送る試みについて生じた従来技術の困難からみて驚くべきものであつた。粒子温度を100℃～105℃範囲に保持するには必要なドライヤー排気温度は135℃～140℃であつた。ドライヤーへの導入温度は速度および供給物水分含量によつて通常は220℃～240℃であつた。ドライヤーの装置上流側によつて、有意の変動が導入温度制御範囲に期待しうる。

空気流ドライヤー放出時の空気ピクノメーターにより読み取られる粒子密度値を相変化に対して相関づける関係が見出された。すなわち、ドライヤーからそれらが出ていく時に約20.2g/ℓまたはそれ以上のピクノメーター読みを有する粒子は、経時（例えば24時間）させた場合室温で空気乾燥された粒子と同一の密度を示すことが観察された。そのような粒子は明ら

かに相変化を受けていない。対照的に、過剰の乾燥温度の故に相変化を受けた粒子はドライヤー放出時に約 1.9 g/ml のビクノメーター値を示し、そしてこれを昇降させても約 2.00 g/ml ビクノメーター密度値以上には決してならない。

本発明を特定例に關して説明したけれども、本発明はそれには限定されるものではないことを理解すべきである。

特許出願人 モンサント・カンパニー

代理人 弁理士 山下 白

6. 添付書類の目録

明 細 書	1 通
図 面	1 通
上 申 書 (優先権主張宣言)	1 通
委任状及び法人国籍証明書並びにそれらの訳文	各 1 通
優先権主張の爲の第1国出願証明書 (但し原明細書添付) 及びその訳文 1 件	各 1 通
願 書 副 本	1 通

7. 前記以外の発明者

住所 アメリカ合衆国ルイジアナ州メティリー、ジェイムズ
ドライブ 3800 番

氏 名 ケネス・ジェイムズ・ニッシング

住所 アメリカ合衆国ミズーリ州ウェブスターグローブズ、
ホーゾン 235 番

氏 名 ウィリアム・フィンレイ・シムズ

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 51 年特許願第 132511 号（特開昭 52- 59177 号 昭和 52 年 5 月 16 日 発行 公開特許公報 52- 592 号掲載）については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3（2）

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
C07D251/28		7132-4C

手 続 補 正 書

昭和 58 年 10 月 7 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 51 年特許願第 132511 号

2. 発明の名称

トリクロロ- α -トリアジントリオンの乾燥方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ミズーリ州(63166)セントルイス、
ノースリンドバーグブールバード800番

名称 モンサント・カンパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区麹町3丁目2番地（相互第一ビル）
電話 (261) 2022

氏 名 (6256) 山 田

5. 補正命令の日付（自発）

昭和 年 月 日（発送日 昭

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

7. 補正の内容

特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。

以 上

2. 特許請求の範囲

- 1) 湿つたトリクロロ- α -トリアジントリオンを空気流またはガス流フラッシュドライヤーに導入し、そして品温を約80℃と約120℃の間に制御することからなる湿つたトリクロロ- α -トリアジントリオンの乾燥方法。
- 2) 品温を約95℃～約105℃の間に制御する前記第1項記載の方法。
- 3) 湿つたケーキ状のトリクロロ- α -トリアジントリオンを直接空気流またはガス流フラッシュドライヤーに導入しそしてその湿つたケーキの温度を約80℃～約120℃の間に制御することからなる前記第1項記載の方法。
- 4) 乾燥トリクロロ- α -トリアジントリオンが約0.25重量%を超えない水分含量を有している前記第1項記載の方法。

- 5) ドライヤー放出時の新たに乾燥された生成物の密度が約 2.02 g/ml またはそれ以上であり、そして少なくとも 24 時間経過後の密度が約 2.08 g/ml に近接している前記第 1 項記載の方法。